

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000022189 A**

(43) Date of publication of application: **21.01.00**

(51) Int. Cl. **H01L 31/04**  
**C23C 14/34**

(21) Application number: **10377005**

(22) Date of filing: **28.12.98**

(30) Priority: **23.01.98 JP 10025180**  
**23.01.98 JP 10025181**

(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **ARAO KOZO**  
**TAMURA HIDEO**  
**SONODA YUICHI**  
**TOYAMA JO**  
**MIYAMOTO YUSUKE**

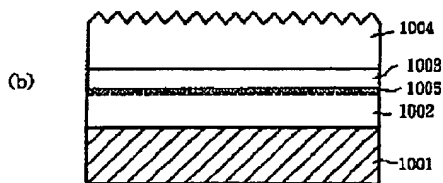
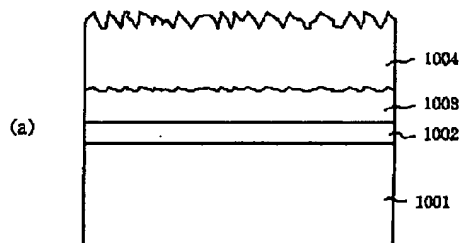
(54) **SUBSTRATE WITH LEAD OXIDE LAYER,  
FORMATION OF LEAD OXIDE LAYER,  
PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND FABRICATION  
THEREOF**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photovoltaic element having high photoelectric conversion efficiency and excellent in reflection performance and light confining effect.

SOLUTION: In a process for forming a metal aluminum layer 1002 on a conductive substrate 1001 by sputtering, forming a zinc oxide layer 1003 oriented to C-axis thereon by sputtering and depositing a zinc oxide layer 1004 having inclined C-axis further thereon by electrodeposition, substrate temperature at the time of sputtering a zinc oxide layer 1003 is set such that the surface roughness Ra of the zinc oxide layer 1004 will be 80 nm or less and the mean inclination angle of crystal grains on the surface will be 15° or above.



**Family list****11 family members for: JP2000022189**

Derived from 8 applications

Back to JP2000022189

- 1 Substrate with zinc oxide layer, method for producing zinc oxide layer, photovoltaic device, and method for producing photovoltaic device**  
**Inventor:** ARAO KOZO; TAMURA HIDEO; (+3) **Applicant:** CANON KK  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+9)  
**Publication info:** **AU758741B B2** - 2003-03-27
- 2 Substrate with zinc oxide layer, method for producing zinc oxide layer, photovoltaic device, and method for producing photovoltaic device**  
**Inventor:** ARAO KOZO; MIYAMOTO YUSUKE; (+3) **Applicant:** CANON KK  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+9)  
**Publication info:** **AU1320999 A** - 1999-08-12
- 3 Substrate with zinc oxide layer, method for producing zinc oxide layer, photovoltaic device, and method for producing photovoltaic device**  
**Inventor:** ARAO KAZO (JP); TAMURA HIDEO (JP); **Applicant:** CANON KK (JP) (+1)  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+11)  
**Publication info:** **CN1179420C C** - 2004-12-08  
**CN1230032 A** - 1999-09-29
- 4 Method for producing zinc oxide layer and photovoltaic device**  
**Inventor:** KOZO ARAO (JP); YUICHI SONADA (JP); **Applicant:** CANON KK (JP) (+3)  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+10)  
**Publication info:** **CN1551378 A** - 2004-12-01
- 5 Substrate with zinc oxide layer, method for producing zinc oxide layer, photovoltaic device, and method for producing photovoltaic device**  
**Inventor:** ARAO KOZO (JP); TAMURA HIDEO (JP); **Applicant:** CANON KK (JP) (+3)  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+11)  
**Publication info:** **EP0932207 A2** - 1999-07-28  
**EP0932207 A3** - 2003-10-01
- 6 SUBSTRATE WITH LEAD OXIDE LAYER, FORMATION OF LEAD OXIDE LAYER, PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND FABRICATION THEREOF**  
**Inventor:** ARAO KOZO; TAMURA HIDEO; (+3) **Applicant:** CANON KK  
**EC:** **IPC:** H01L31/04; C23C14/34; H01L31/04 (+3)  
**Publication info:** **JP2000022189 A** - 2000-01-21
- 7 Substrate with zinc oxide layer, method for producing zinc oxide layer, photovoltaic device, and method for producing photovoltaic device**  
**Inventor:** ARAO KOZO (JP); TAMURA HIDEO (JP); **Applicant:** CANON KK (US) (+3)  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+11)  
**Publication info:** **US6238808 B1** - 2001-05-29
- 8 METHOD FOR FORMING A ZINC OXIDE LAYER AND METHOD FOR PRODUCING A PHOTOVOLTAIC DEVICE**  
**Inventor:** ARAO KOZO (JP); TAMURA HIDEO (JP); **Applicant:** (+3)  
**EC:** C25D9/08; H01L31/0224C; (+4) **IPC:** C25D9/08; H01L31/0224; H01L31/0236 (+9)

**Publication info: US6383359 B2 - 2002-05-07**  
**US2001012569 A1 - 2001-08-09**

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-22189

(P2000-22189A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	N

審査請求 未請求 請求項の数60 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平10-377005	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年12月28日 (1998.12.28)	(72) 発明者	荒尾 浩三 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-25180	(72) 発明者	田村 秀男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平成10年1月23日 (1998.1.23)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-25181		
(32) 優先日	平成10年1月23日 (1998.1.23)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

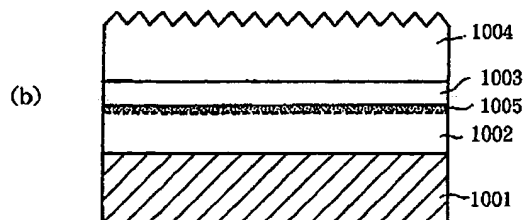
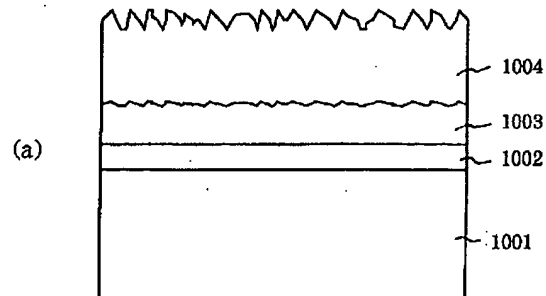
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛層付基板、酸化亜鉛層の形成方法、光起電力素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反射性能及び光閉じ込め効果に優れ、光電変換効率の高い光起電力素子を安価に提供する。

【解決手段】 導電性基板1001上に、スパッタ法により金属アルミニウム層1002を形成し、その上にスパッタ法によってc軸に配向した酸化亜鉛層1003を形成し、さらにその上に電析法によってc軸の傾いた酸化亜鉛層1004を堆積させる工程において、上記酸化亜鉛層1003のスパッタ成膜時の基板温度を、酸化亜鉛層1004表面粗さRaが80nm以下となり、且つ、該表面の結晶粒の傾斜角の平均が15°以上となる温度に設定して行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基板上に少なくとも酸化亜鉛層を有する酸化亜鉛層付基板であって、該酸化亜鉛層が、前記支持基板側から順に、c軸に配向した酸化亜鉛層と、c軸の傾いた酸化亜鉛層と、を有することを特徴とする酸化亜鉛層付基板。

【請求項2】 前記支持基板が導電性基板である請求項1記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項3】 前記支持基板と前記酸化亜鉛層との間に金属層を有する請求項1又は2記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項4】 前記金属層が金属アルミニウム層である請求項3記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項5】 前記金属アルミニウム層と前記酸化亜鉛層との間に酸化アルミニウム層を有する請求項4記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項6】 前記酸化アルミニウム層が金属アルミニウム層を酸素プラズマ処理によって酸化して形成されたものである請求項5記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項7】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の結晶粒の傾斜角の平均が $15^\circ$ 以上である請求項1～6のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項8】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の表面粗さRaが80nm以下である請求項1～7のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項9】 前記酸化亜鉛層側から入射した光の全反射率が800nmにおいて60%以上である請求項1～8のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項10】 前記酸化亜鉛層側から入射した光の散乱反射率が800nmにおいて20%以上である請求項1～9のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項11】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の厚さが500Å以上である請求項1～10のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項12】 前記支持基板がSUS板である請求項1～11のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項13】 前記SUS板が2D表面を有する請求項12記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項14】 前記SUS板が長尺ロール状である請求項12又は13に記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項15】 前記金属層の厚さが1000Åから2500Åである請求項4～6のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項16】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層の厚さが1500Å～2500Åである請求項1～15のいずれかに記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項17】 前記支持基板表面に垂直な方向の電気抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ 以下である請求項1～16に記載の酸化亜鉛層付基板。

【請求項18】 基板上にスパッタリング法によってc軸に配向した酸化亜鉛層を形成する工程と、該c軸に配向した酸化亜鉛層上に電析法によってc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成する工程と、を少なくとも有することを特徴とする酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項19】 前記基板として導電性基板を用いる請求項18記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項20】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際に基板温度を380℃以下に設定することを特徴とする請求項18又は19に記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項21】 前記基板上にスパッタリング法により金属アルミニウム層を形成した後に該金属アルミニウム層上に前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成することを特徴とする請求項18～20のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項22】 前記金属アルミニウム層を形成する際に基板温度を100℃以下に設定する請求項21記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項23】 前記金属アルミニウム層を形成した後に、該金属アルミニウム層表面を酸素プラズマによって酸化して酸化アルミニウム層を形成する請求項21又は22に記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項24】 前記基板として長尺ロール状に巻かれたSUS基板を用いる請求項18～23のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項25】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層を1500Å～2500Åの厚さに形成する請求項18～24のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項26】 前記c軸に傾いた酸化亜鉛層の前記基板と反対側の表面で観察される結晶粒の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下となり、前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入射した光の散乱反射率が800nmにおいて20%以上となるように、前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際の基板温度を設定する請求項18～25のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項27】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記基板と反対側の表面の表面粗さRaが80nm以下となり、該表面の結晶粒の傾斜角の平均が $15^\circ$ 以上となるように、前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際の基板温度を設定する請求項18～26のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項28】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層を500Å以上の厚さに形成する請求項18～27のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項29】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層を、 $0.15\text{mol/l}$ 以上の濃度の硝酸亜鉛溶液を用いた電析で形成する請求項18～28のいずれかに記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項30】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入

射した光の全反射率が60%以上となり、前記基板表面に垂直な方向の電気抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ 以下となるように、前記酸素プラズマ処理する際の酸素プラズマのパワーを設定する請求項23記載の酸化亜鉛層の形成方法。

【請求項31】 支持基板上に少なくとも酸化亜鉛層を有する酸化亜鉛層付基板と半導体層とを少なくとも有する光起電力素子であって、該酸化亜鉛層が、前記支持基板側から順に、c軸に配向した酸化亜鉛層と、c軸の傾いた酸化亜鉛層と、を有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項32】 前記支持基板が導電性基板である請求項31記載の光起電力素子。

【請求項33】 前記支持基板と前記酸化亜鉛層との間に金属層を有する請求項31又は32に記載の光起電力素子。

【請求項34】 前記金属層が金属アルミニウム層である請求項33記載の光起電力素子。

【請求項35】 前記金属アルミニウム層と前記酸化亜鉛層との間に酸化アルミニウム層を有する請求項34記載の光起電力素子。

【請求項36】 前記酸化アルミニウム層が金属アルミニウム層を酸素プラズマ処理によって酸化して形成されたものである請求項35記載の光起電力素子。

【請求項37】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の結晶粒の傾斜角の平均が $15^\circ$ 以上である請求項31から36のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項38】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の表面粗さRaが80nm以下である請求項31から37のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項39】 前記酸化亜鉛層付基板における前記酸化亜鉛層側から入射した光の全反射率が800nmにおいて60%以上である請求項31～38のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項40】 前記酸化亜鉛層付基板における前記酸化亜鉛層側から入射した光の散乱反射率が800nmにおいて20%以上である請求項31～39のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項41】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の厚さが5000Å以上である請求項31～40のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項42】 前記支持基板がSUS板である請求項31～41のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項43】 前記SUS板が2D表面を有する請求項42記載の光起電力素子。

【請求項44】 前記SUS板が長尺ロール状である請求項42又は43に記載の光起電力素子。

【請求項45】 前記金属層の厚さが1000Å～25

00Åである請求項34～36のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項46】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層の厚さが1500Å～2500Åである請求項31～45のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項47】 前記酸化亜鉛層付基板の前記支持基板表面に垂直な方向の電気抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ 以下である請求項31～46に記載の光起電力素子。

【請求項48】 支持基板上にスパッタリング法によってc軸に配向した酸化亜鉛層を形成し、該c軸に配向した酸化亜鉛層上に電析方によってc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成して酸化亜鉛層付基板を製造する工程と、該酸化亜鉛層付基板上に半導体層を形成する工程と、を少なくとも有することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項49】 前記支持基板として導電性基板を用いる請求項48記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項50】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際に支持基板温度を380℃以下に設定する請求項48又は49に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項51】 前記支持基板上にスパッタリング法により金属アルミニウム層を形成した後に該金属アルミニウム層上に前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する請求項48～50のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項52】 前記アルミニウム層を形成する際に支持基板温度を100℃以下に設定する請求項51記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項53】 前記金属アルミニウム層を形成した後に、該金属アルミニウム層表面を酸素プラズマによって酸化して酸化アルミニウム層を形成する請求項51又は52に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項54】 前記支持基板として長尺ロール状に巻かれたSUS基板を用いる請求項48～53のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項55】 前記c軸に配向した酸化亜鉛層を1500Å～2500Åの厚さに形成する請求項48～54のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項56】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面で観察される結晶粒の平均粒径が2μm以下となり、前記酸化亜鉛層付基板における前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入射した光の散乱反射率が800nmにおいて20%以上になるように、前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際の支持基板温度を設定する請求項48～55のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項57】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の表面粗さRaが80nm以下となり、該表面の結晶粒の傾斜角の平均が $15^\circ$ 以上になるように、前記c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際

の支持基板温度を設定する請求項48～56のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項58】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層を500Å以上の厚さに形成する請求項48～57のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項59】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層を、0.15mol/l以上の濃度の硝酸亜鉛溶液を用いた電析で形成する請求項48～58のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項60】 前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入射した光の全反射率が60%以上となり、前記支持基板表面に垂直な方向の電気抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ 以下となるように、前記酸素プラズマ処理する際の酸素プラズマのパワーを設定する請求項53記載の光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池等の光起電力素子の構成部材等として用いられる、酸化亜鉛層付基板、酸化亜鉛層の形成方法、光起電力素子及びその製造方法に関し、特に、太陽電池の長波長感度を改善するための反射層の一部としての酸化亜鉛層が設けられた基板とその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本出願人は、先に光起電力素子（太陽電池）の反射層として適用される、スパッタによる金属層と透明導電層との組み合わせについて提案した。当該提案においては、良好な反射特性を有する反射層を得るために、金属層の反射率の低下を抑える金属層のスパッタ条件に対して詳細に言及している。しかしながら、スパッタ方式では、例えば安価な材料を用いたとしても、ターゲット作製に人手や手間がかかるため、ターゲットのコストが安価でなく、しかもその利用効率が20%程度と低いため、材料費が極めて高いものとなる。また、スパッタ装置は真空装置であるため、装置が高価になり、その結果償却費も高くなる。そのため、環境問題を解決すべく太陽電池を安価に提供することができない。

【0003】また、本出願人は、光閉じ込め効果に優れ、工業的にも極めて安価な電析析出（電析）による2種類の酸化亜鉛層を長尺ロール状基板（以下「長尺基板」と記す）に堆積せしめる方法について提案した。しかしながら本方式では、安価で良好な反射率を持つアルミニウム層の上に直接堆積できない。その理由は、アルミニウム表面が熱酸性溶液でポーライト変成し、反射能を著しく下げてしまうためと、ポーライト変成した表面が膜状の構造となり、酸化亜鉛の成長が膜状になってしまうためである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記

問題点を解決し、反射性能及び光閉じ込め効果に優れた太陽電池用反射層付基板として有用な酸化亜鉛層付基板を安価に提供することにある。さらに本発明の目的は、酸化亜鉛層の形成方法と、光起電力素子及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持基板上に少なくとも酸化亜鉛層を有する酸化亜鉛層付基板であって、該酸化亜鉛層が、前記支持基板側から順に、c軸に配向した酸化亜鉛層と、c軸の傾いた酸化亜鉛層と、を有することを特徴とする酸化亜鉛層付基板を提供する。

【0006】また、本発明は、基板上にスパッタリング法によってc軸に配向した酸化亜鉛層を形成する工程と、該c軸に配向した酸化亜鉛層上に電析法によってc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成する工程と、を少なくとも有することを特徴とする酸化亜鉛層の形成方法を提供する。

【0007】さらに、本発明は、支持基板上に少なくとも酸化亜鉛層を有する酸化亜鉛層付基板と半導体層とを少なくとも有する光起電力素子であって、該酸化亜鉛層が、前記支持基板側から順に、c軸に配向した酸化亜鉛層と、c軸の傾いた酸化亜鉛層と、を有することを特徴とする光起電力素子を提供する。

【0008】加えて、本発明は、支持基板上にスパッタリング法によってc軸に配向した酸化亜鉛層を形成し、該c軸に配向した酸化亜鉛層上に電析法によってc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成して酸化亜鉛層付基板を製造する工程と、該酸化亜鉛層付基板上に半導体層を形成する工程と、を少なくとも有する光起電力素子の製造方法を提供する。

【0009】本発明において、基板（支持基板）は導電性基板であることが好ましい。該支持基板はSUS板であることが好ましく、該SUS板は2D表面を有することがさらに好ましい。また、長尺ロール状のSUS板を用いることが好ましい。

【0010】また、本発明の酸化亜鉛層付基板乃至光起電力素子は、支持基板と酸化亜鉛層との間に金属層を有することが好ましい。該金属層の厚さは1000Å～2500Åであることが好ましい。該金属層は金属アルミニウム層であることが好ましい。該金属アルミニウム層をスパッタリング法で形成する際の基板温度は100℃以下に設定することが好ましい。該金属アルミニウム層と該酸化亜鉛層との間には酸化アルミニウム層が存在することが好ましい。該酸化アルミニウム層は、前記金属アルミニウム層を酸素プラズマ処理によって酸化して形成されたものであることが好ましい。その際、前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入射した光の全反射率が60%以上となり、前記基板表面に垂直な方向の電気抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ となるように、前記酸素プラズマ処理する際の酸素プラズマのパワーを設定することが好まし

い。

【0011】さらに、前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記支持基板と反対側の表面の結晶粒の傾斜角の平均は $15^\circ$ 以上であることが好ましく、該層の前記支持基板と反対側の表面の表面粗さRaは $80\text{nm}$ 以下であることが好ましく、該層の厚さは $5000\text{\AA}$ 以上であることが好ましい。該c軸の傾いた酸化亜鉛層は $0.15\text{mol/l}$ 以上の濃度の硝酸亜鉛溶液を用いた電析で形成することが好ましい。

【0012】また、前記c軸に配向した酸化亜鉛層の厚さは $1500\text{\AA}$ ～ $2500\text{\AA}$ であることが好ましい。該層をスパッタリング法で形成する際の基板温度は $380^\circ\text{C}$ 以下に設定することが好ましい。

【0013】前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記基板と反対側の表面で観察される結晶粒の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下となり、前記c軸の傾いた酸化亜鉛層側から入射した光の散乱反射率が $800\text{nm}$ において $20\%$ 以上になるように、該c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際の基板温度を設定することが好ましい。また、前記c軸の傾いた酸化亜鉛層の前記基板と反対側の表面の表面粗さRaが $80\text{nm}$ 以下となり、該表面の結晶粒の傾斜角の平均が $15^\circ$ 以上になるように、該c軸に配向した酸化亜鉛層を形成する際の基板温度を設定することが好ましい。

【0014】さらに、本発明の酸化亜鉛層付基板に前記酸化亜鉛層側から入射した光の全反射率は $800\text{nm}$ において $60\%$ 以上であることが好ましく、散乱反射率が $800\text{nm}$ において $20\%$ 以上であることが好ましい。

【0015】本発明は、太陽電池用反射層として好適な酸化亜鉛層付基板の反射率を低下させずに表面凹凸を効果的に形成し、光収集電流を増大せしめるものである。また、本発明では同時に当該反射層を工業的に安価に且つ安定に形成するものである。本発明においては、当該反射層を、真空装置と湿式装置を併用し、それぞれが適した膜を積層することにより形成するものである。即ち、緻密でいかなる基板上にも密着性に優れた膜を形成し得るスパッタ法により、アルミニウム膜とc軸に配向した結晶粒を有する酸化亜鉛層を形成し、表面凹凸制御が容易で膜製造コストの低い電析法によりc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成するものである。

【0016】本発明の目的を達成するためには、スパッタ法により薄いアルミニウム層と酸化亜鉛層を設け、その上に電析法により厚い酸化亜鉛層を形成する方法が考えられる。概念的には、膜厚に比例したコスト配分が可能となるため、スパッタ膜の厚さを例えば全体の $10\%$ 以下の厚さにすれば、スパッタによるコストインパクトは全体の $10\%$ 以下、実際のコストは電析法の場合の $2\sim 3$ 倍以下に抑えることができる。尚、このコストインパクトはスパッタ装置や電析装置の装置コスト、それぞれの材料費、光熱費、人件費、各装置の稼働率・歩

留などによって変動する。基本的にはスパッタ膜をできるだけ薄くすることがコスト的には好ましい。

【0017】しかしながら、本発明者等がスパッタ膜と電析膜の積層を検討したところ、両者の条件によって異なる結果が得られることが明らかになった。これを本発明者等が行った実験結果より説明する。

【0018】図4に、スパッタ法で形成したZnO膜の表面SEM（走査型電子顕微鏡）像の典型的な例を示す。ZnOのスパッタ時の基板温度はその表面に凹凸を形成するために $400^\circ\text{C}$ とし、約 $2\mu\text{m}$ の厚さに堆積した。スパッタ膜は緻密でターゲット組成をそのまま反映するため、ドーピングや組成変化にも簡単に対応できるという利点がある。大抵の場合、その構造はc軸に配向した六方晶の多結晶である。

【0019】図4に示したZnO膜もc軸に配向しているが、その結晶粒の粒径は図4に見られる凹凸よりも遥かに小さい数百 $\text{\AA}$ 以下であり、これはFIB（Focused Ion Bombardment）の膜断面イオン像により明らかである。即ち、図4で観察される凹凸は二次構造である。この凹凸の二次構造は、ZnO膜を凹凸のある金属層の上に形成した場合も、平滑な金属層の上に形成した場合にも形成され、さらに当該金属層+ZnO層（以下、かかる積層構造を反射層ともいう）を用いて太陽電池を構成した場合、光閉じ込めによる太陽電池の短絡電流密度 $J_{sc}$ 増大効果を持つことが確認されている。この $J_{sc}$ 増大効果は、図4のZnO膜でも見られるが、さらにその膜厚を $4\mu\text{m}$ 程度に増やしてやると、徐々に明瞭になる。これは凹凸の大きさが太陽電池の反射利用光の波長域に近づくためと考えられる。従って、逆にスパッタ時のZnOの形成温度を下げたり、膜厚を薄くすると $J_{sc}$ は減少する。

【0020】上記のように $4\mu\text{m}$ を超える膜厚でZnO膜をスパッタ法により形成すると、極めて良好な $J_{sc}$ 増大効果を持つ太陽電池が得られる。しかしながら、この場合、①材料の使用量が多く必要であり、成膜装置のスループットを低下させるので償却費も多くかかり、コスト高につながる、②厚い緻密な膜は柔軟な基板の上に形成されると割れ易く、例えばSUS板のようにフレキシブルな基板に太陽電池を作り込んで応用を広げる上で問題がある、といった工業上の重要な問題を有している。

【0021】図5に、BA（ブライツ・アニール）処理された平滑表面を持つSUS430基板に銀を堆積した平滑な表面に、電析法により堆積したZnO膜の表面SEM像の一例を示す。当該ZnO膜は、 $0.07\text{g/l}$ のデキストリンを添加した $0.2\text{mol/l}$ の硝酸亜鉛溶液を $85^\circ\text{C}$ で用い、 $3.6\text{mA/cm}^2$ の電流密度で約 $1.2\mu\text{m}$ の膜厚に電析したものである。

【0022】上記電析法によるZnO膜は結晶粒が観察され、XRD（X線回折装置）による分析では、当該結晶は六方晶のZnOそのものであるが、c軸が傾いてい



る。その傾きは結晶粒の平面を呈する面に垂直であると考えられる。SEM像は、コントラストが強調されているため、実際の凹凸は図5から判断されるほど大きくはなく、黒く見えるところでも膜厚のうちの60~80%程度を有している。従って、この上に必要な部材を形成して太陽電池をほとんどシャントせず形成することは容易である。また、得られる太陽電池は $J_{sc}$ に関して極めて望ましい結果が得られる。

【0023】即ち、図5に見られる多結晶粒構造は、電析工程における電析液の濃度によってc軸の傾きを、電析液の濃度及び温度、電析電流密度、下地基板の凹凸のそれぞれによって結晶粒の多少の粒径を変えることができるため、これらの電析条件の組み合わせにより、太陽電池の反射層として最適なものを選ぶことができる。

【0024】上記電析法によるZnO膜は、基本的に工業的に安価に形成し得るという大きな利点がある上、比較的薄い膜においても十分な光閉じ込め効果を発揮するため、実際に太陽電池を広範囲に応用する製品として提供することが可能となる。

【0025】ZnOそれ自体は、太陽電池が利用する太陽光に対して透明であるから、光閉じ込め効果を達成するには反射部材としての金属層が必要である。太陽電池を広範囲に応用する製品とするには、樹脂でラミネートしたモジュールとするのが良いが、この太陽電池モジュールは膜中に湿気を通し、電気化学的なマイグレーションや腐食を引き起こすことが知られている。従って、上記金属層は、光学的反射特性及び電気化学的安定性（電気化学的マイグレーションを起こさない、腐食しない）という二つの観点から選択する必要がある。

【0026】上記選択条件を満たすものとしては、アルミニウムとその合金のいくつかが挙げられるが、合金の場合、組成による光学的反射特性及び電気化学的安定性の依存性が大きく、大量生産には工業的な面から不利である。従って、製造コストの点から用いる金属層としては、少々のドーピングがなされているものを含めてアルミニウムが好ましく用いられる。

【0027】しかしながら、現在のところ、アルミニウム層の上に良好な電析ZnO膜を形成する手法は確立されていない。よって、スパッタ法によるZnO膜と電析法によるZnO膜との組み合わせが想定されるが、実際にこれらの膜を積層することは容易ではない。

【0028】本発明者等が小面積の膜について検討したところ、スパッタ法によるZnO膜の膜厚が500Åより薄いと電析浴により溶解が進むことがあり、その下地の金属アルミニウムが露出し、その後の電析工程におけるZnO膜の堆積がうまく進行しない場合がしばしば発生した。さらに、スパッタZnO膜の膜厚が1500Åより薄いと、時としてモルフォロジー（形状）変化にアルミニウムへの被膜が追いつかず、結果としてアルミニウム層が露出し、その後の電析法によるZnO膜の堆積

がうまく行われなかったこともあることが判明した。安定に反射層を供給する上で、スパッタ法によるZnO膜の膜厚は1500Å以上が望ましい。

【0029】また、上記スパッタZnO膜の膜厚が1μmに近づくと、コストによるメリットがほとんど享受できなくなる。さらに、例えばスパッタZnO膜の膜厚を2000Åと決めた場合でも、下地のアルミニウム層の膜厚とスパッタ工程における成膜基板温度によって、電析法で堆積させるZnO膜表面の凹凸形状が変化することが明らかになった。

【0030】本発明者等は、製造に有利な長尺基板に対応した装置にてさらなる検討を行った。2D処理表面を持つSUS430の長尺基板を用い、後述の図3に示したスパッタ装置において1000Åまたは2000Åの金属アルミニウム層を成膜し、70℃~400℃の範囲で基板温度を変えて2000Å厚のZnO膜をスパッタ法により積層し、さらにその上に、後述する図2の電析装置において1.2μmの膜厚のZnO層を電析積層した反射層を形成した。各反射層の表面SEM像を図5~図10に示す。尚、スパッタにより金属アルミニウム層を形成した直後に、酸素プラズマによる表面酸化処理を行っているが、これは特性の向上というよりは、スパッタZnO膜の金属アルミニウム層界面での還元を防いで特性の後退を防止するための処理である。尚、金属アルミニウム層の膜厚とスパッタZnO膜の成膜基板温度以外は全て同じ条件である。

【0031】図6~図10の各図において（a）は金属アルミニウム層の膜厚を1000Åとしたもの、（b）は2000Åとしたもの、また、図6は基板温度を400℃、図7は350℃、図8は300℃、図9は250℃、図10は加熱せず実効基板温度を70℃としたものである。図6~図10から明らかなように、同じ電析装置で1.2μmの膜厚のZnO膜を形成しても、大きな膜のモルフォロジーの違いを呈する。これは本発明者等によって始めて知見された事実である。それぞれの膜は異なる物理量、工業量を有する。

【0032】図11に、図6~図10に示した反射層の最表面の結晶粒の平均粒径の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す。当該平均粒径は、図6~図10のSEM像の半月型結晶粒の長径を測定して平均した値である。スパッタZnO膜表面は凹凸の形成がほとんど見られず、そのSEM像に大きな違いはないが、その上に成長した電析ZnOの結晶粒のモルフォロジーの違いは明瞭である。当該結晶粒の平均粒径の基板温度依存性は閾値を有し、該閾値温度より低い温度では結晶粒の平均粒径の発達に明瞭な違いはないが、該閾値温度を超すと高温になるほど長径も大きくなる。さらに、金属アルミニウム層の膜厚の大きいほうが基板温度の影響は大きい。この事実から、スパッタZnO膜はその成膜時の基板温度の違いによって、微妙な凹凸と推測

される表面の違いを生み出し、その違いが電析ZnO膜のモルフォロジー形成に基本的に作用していると推察される。

【0033】図12に、図6～図10に示した反射層の全反射率と散乱反射率の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す。全反射率は積分球による直達反射率と散乱反射率を含んだ値、散乱反射率は上記全反射率から直達反射率を差し引いた値で、両者とも大きい方が好ましい。但し、図12に示したものは、全反射率と散乱反射率のスペクトルから、800nmでの値を評価したものである。800nmでの値の評価は、800nm前後の反射スペクトルの干渉による山谷の平均値をもってしている。従って、反射率の実数としては小さく評価されている。山谷の値は、凹凸のない積層膜の場合、同一の波長域にてそれぞれ膜厚と膜の屈折率が等しければほとんど同じ値を示すものである。図6～図10に示した反射層の場合、平均膜厚と屈折率はほとんど同じ値とみなすことができるから、ほぼ光の散乱の事情を反映しているものと考えて差し支えない。

【0034】即ち、図12より、表面のモルフォロジーに関わらず、全反射率は一定であり（即ち、表面凹凸の形成による光の異常な吸収がないことを示す）、スパッタZnO膜成膜時の基板温度が、ある特定の値より高くなると次第に散乱反射率が增大していくことがわかる。この様子は、図11に示した結晶粒の平均粒径の依存性と類似しており、凹凸の増大が散乱反射に寄与していることがわかる。但し、光の散乱反射は、例えば鏡が傾いたような場合にも大きな値を示すこと、即ち太陽電池の $J_{sc}$ の増大にいつでも効果があるものでないことに注意が必要である。

【0035】図13に、図6～図10に示した反射層表面の結晶粒の傾斜角の平均値の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す。AFM（原子間力顕微鏡）によって図6～図10の反射層の表面をそれぞれなぞって、結晶粒の傾斜角の平均値を求めた。傾斜部分が大きいくほど値は大きくなる。即ち、基本的には、凹凸が大きいくほど値は大きくなる。但し、凹凸が発達しても、山や谷部分に平坦なところが多かったり、また、針のなぞる方向が傾斜に対してトラバースする場合には、傾斜部分の正確な判定は難しくなる。また、AFM自身が広域の走査を得意とするわけではないので、大きな凹凸に対しては信頼性が低下する。実際図13では、金属アルミニウム層の膜厚が1000Å厚でも2000Å厚でも、スパッタZnO膜の成膜基板温度に対してははっきりした立ち上がりを示すが、SEM像によると、400℃における傾斜角の値は、金属アルミニウム層が1000Å厚の場合には山谷の平坦部が増えているように見られるのに対し、2000Å厚の場合には結晶粒が非常に成長したために正確なスロープが得られなかったのではないかと考えられ、どちらも350℃における傾斜角に比

べて小さな値となっている。

【0036】図14に、図6～図10に示した反射層の表面粗さ $R_a$ の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す。 $R_a$ は平均粗さを示し、AFMの針の上下の振れ幅の平均値をとったものである。 $R_a$ は金属アルミニウム層が2000Åの時にはほぼ直線的に増加し、1000Åの時には途中から下がり始めている。実際の凹凸での山谷の程度を比較的良く再現しているものと判断される。金属アルミニウム層が1000Åの時に途中から下がり始める理由は、結晶粒の粒径が大きくなりすぎ、電析ZnOの上下成長の余裕がなくなったものと思料される。恐らく、金属アルミニウム層が2000Åでもさらに温度を下げると（現実的ではないが）同様の現象を示すものと考えられる。

【0037】実際に、上記反射層を用いて同一の構成の太陽電池を形成し、その傾向を調べた。形成した太陽電池は、アモルファス・シリコンとアモルファス・シリコン・ゲルマニウムを3種類の活性層として用いてpin構造を3段重ねたトリプル構造のもので、光の吸収域は300nm～1100nmに至り、特に700nm以上では、一旦通り抜けた光が反射層で反射されて再び利用される形となっていた。収集電流に寄与する光の吸収を評価するために、 $J_{sc}$ そのものではなく、Q測定による全電流を測定した。 $J_{sc}$ はトリプルの活性層の膜厚を調整して電流ミスマッチをなくすことで極小とすることができる。その結果、図7(a)、図8(a)、(b)の反射層を用いた場合には23.5mA/cm<sup>2</sup>、図7(b)が23.1mA/cm<sup>2</sup>、他は21～22mA/cm<sup>2</sup>程度と違いが生じた。特に、図6(b)については、反射特性や傾斜角については悪くない値であったが、Q全電流値は21.8mA/cm<sup>2</sup>と劣っていた。

【0038】これらの検討の結果、 $J_{sc}$ を極大とするため、即ち、光閉じ込めを効果的なものとするためには、散乱反射率や傾斜角を大きくすれば良いが、いたずらに大きくしても逆効果を招き、判断の容易な結晶粒の平均粒径や $R_a$ によって決まる値を超えない範囲でそれらの値を大きくすれば良いことがわかる。また逆に、結晶粒の長径や $R_a$ はその小さい値を判断するには誤差が大きくなることもあり、不適当である。従って、スパッタZnO膜の成膜基板温度の下限は散乱反射率や傾斜角に基づいて設定し、上限は結晶粒の平均粒径や $R_a$ に基づいて設定することが好ましいことが結論される。

【0039】尚、上記検討においては、先に述べたようにスパッタによる金属アルミニウム層形成後にその表面を酸素プラズマによって酸化処理している。このプロセスを省略すると、反射率が下がり、目視においても黒くなり、反射層としてはあまり好ましくない。但し、当該処理が強すぎるのも好ましくない。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の形成工程及び反射

層の各部材について説明する。

【0041】先ず、本発明においてc軸の傾いた酸化亜鉛層の形成工程に用いられる電析装置について、図2に模式図を示して説明する。当該電析装置は、図2に示されるように、基板繰り出し機構と基板巻き上げ機構との間に、電析槽・水洗設備・乾燥装置を配したものである。

【0042】長尺基板2001はボビンに巻かれたコイル状の荷姿で本装置に運ばれてくる。本装置では、このコイルを基板繰り出しローラー2002にセットし、表面保護のために巻き入れられた合紙を合紙巻き上げローラー2003で巻き出しつつ、基板巻き上げローラー2062に向かって搬送させる。即ち基板2001は、張力検出ローラー2005、給電ローラー2006を経て電析槽2009に入る。電析槽2009内部では、支持ローラー2013及び2014で位置出しされ、電析が行われる。次に水洗槽2030に送られて水洗される。水洗槽2030内での位置出しは、支持ローラー2031及び2066によって行われる。さらに温風乾燥炉2051で乾燥され、支持ローラー2057を経て蛇行修正ローラー2059で横ずれを補正され、成膜表面保護のため合紙繰り出しローラー2060からの新たな合紙を巻き込んで、基板巻き上げローラー2062に巻き上げられ、必要に応じて次の工程に送られる。

【0043】張力検出ローラー2005は長尺基板2001の動的な巻き張力を検知して、基板繰り出しローラー2002の軸にリンクされた不図示のパウダークラッチ等ブレーキ手段にフィードバックをかけ、張力を一定に保つものである。このことにより、長尺基板2001の搬送経路が支持ローラー間で所定の値になるように設計されている。特に、図2の装置では、成膜面にローラーが触れない構成となっているため、張力が弱いと支持ローラーから長尺基板2001が外れたり、電析槽2009や水洗槽2030の出入り口で長尺基板2001が垂れ下がって成膜面を擦ったりして傷が入るなどの不具合が発生する。成膜面が触れない装置構成は、成膜面が損傷を受けたり、汚れたりしないなどの利点があり、とりわけ太陽電池の反射層などのように、ミクロン・サイズの凹凸を薄膜上に形成しなければならない用途では好ましい。

【0044】給電ローラー2006は長尺基板2001にカソード側の電位を印加するためのもので、なるべく電析浴2016に近いところに設置され、電源2008の負極側に接続されている。

【0045】電析槽2009は、電析浴2016を保持すると共に、長尺基板2001の経路を定め、それに対してアノード2017を設置して、このアノード2017に給電バー2015を介して電源2008から正極の電位を印加する。このことにより、電析浴2016中で長尺基板2001を負、アノード2017を正とする電

気化学的な電析析出プロセスが進行する。電析浴2016が高温に保たれる時は、水蒸気の発生がかなり多くなるので、蒸気排出ダクト2010～2012から水蒸気を逃がしてやる。また、電析浴2016を攪拌するために、攪拌エア導入管2019からエアを導入して、電析槽2009内のエア吹き出し管2018からエアをバブリングする。

【0046】電析槽2009に高温の電析浴液を補給するには、電析循環槽2025を設け、この中にヒーター2024を設置して電析浴を加温し、かかる浴液を浴液循環ポンプ2023から電析浴液供給管2020を通して電析槽2009に供給する。電析槽2009から溢れた電析浴液や、一部積極的に帰還させる浴液は、不図示の帰還路を経て、電析循環槽2025に戻して再び加温する。ポンプの吐出量が一定の場合には、図2に示すように、バルブ2021と2022とで電析循環槽2025から電析槽2009への浴液供給量を制御することができる。即ち、供給量を増やす場合には、バルブ2021をより開放とし、バルブ2022をより閉鎖とする。また供給量を減らす場合には逆の操作を行う。電析浴2016の保持水位はこの供給量と不図示の帰還量を調節して行う。

【0047】電析循環槽2025には、循環ポンプ2027とフィルタとからなるフィルタ循環系が備えられており、電析循環槽2025中の粒子を除去できる構成となっている。電析循環槽2025と電析槽2009との間での供給・帰還が十分に多い場合には、このように電析循環槽2025にのみフィルタを設置した形で、十分な粒子除去効果を得ることができる。

【0048】図2に示す装置にあっては、電析循環槽2025にも蒸気排出ダクト2026が設置されており、水蒸気が排出される構造となっている。特に電析循環槽2025にはヒーター2024が設置されていて加温源となっているため、水蒸気の発生が著しく、発生水蒸気が不用意に放出されたり結露したりするのが好ましくない場合は、極めて効果的である。

【0049】電析予備槽2029は、加温された浴液を一気に既設の廃液系に流して処理装置を傷めることを防ぐために設置されたもので、一旦電析槽2009の電析浴2016を保持すると共に、電析槽2009を空として作業の能率を図るための物である。

【0050】電析槽2009で電析を終えた長尺基板2001は、続いて水洗槽2030に入って水洗される。水洗槽2030内では長尺基板2001は支持ローラー2031と2066で位置決めされ、第一水洗槽2032、第二水洗槽2033、第三水洗槽2034を順に通過する。それぞれに水洗循環槽2047～2049と水循環ポンプ2044～2046が配され、二つのバルブ、即ちバルブ2038と2041、或いは2039と2042、2040と2043とで水洗槽2030への

水供給量が決まり、供給管2035～2037を介して水洗槽2032～2034へ洗浄水が供給される。二つのバルブによる水供給量の制御法は電析槽2009での浴液供給量制御法と同様である。また電析槽2009同様に、オーバーフローを集めたり一部を積極的に戻す不図示の帰還水を、それぞれの水洗循環槽2050に戻すことも可能である。

【0051】通常、図2に示すような3段の水洗システムでは、基板搬送の上流側の水洗槽、即ち第一水洗槽2032から、下流側の水洗槽、即ち第三水洗槽2034に向かって洗浄水の純度が高くなっていく。これは、長尺基板2001が搬送されプロセスが終わりに近づくに従い、該長尺基板2001の清浄度が上がっていくことを意味している。このことは図2に示したように、洗浄水を第三水洗循環槽2049に最初に補給し、次に第三水洗循環槽2049で溢れた洗浄水を第二水洗循環槽2048に補給し、さらに第二水洗循環槽2048で溢れた洗浄水を第一水洗循環槽2047に補給することで、水の使用量を大幅に節約して達成できる。

【0052】水洗の終了した長尺基板2001は水洗槽2030の一部に設けられたエアナイフ2065にて水切りがされ、続いて温風乾燥炉2051に搬送される。ここでは、水を十分に乾燥させるだけの温度の対流空気乾燥を行う。そのための対流空気は、熱風発生炉2055で発生した熱風を、フィルタ2054を通してゴミ取りをし、そして温風導入管2052から吹き出して供給する。溢れる空気は再度温風回収管2053より回収して、外気導入管2056からの外気と混合して熱風発生炉2055に送られる。温風乾燥炉2051での長尺基板2001の搬送経路は支持ローラー2066と支持ローラー2057とで位置出しされる。

【0053】蛇行修正ローラー2059は、長尺基板2001の幅方向のずれを補正して基板巻き上げローラー2062に巻き込む物であり、不図示のセンサーによってずれ量を検知し、蛇行修正ローラー2059を不図示のアームを支点として回転することによって制御する。通常センサーの検知するずれ量も、蛇行修正ローラー2059の作動量も極めて小さく、1mmを超えないようにしている。長尺基板2001を巻き上げるに際しても、新しい合紙を表面保護のために合紙繰り出しローラー2060から供給する。

【0054】ストッパー2007とストッパー2058は同時に働いて、長尺基板2001を搬送張力のかかったまま静止させるものである。これにより、長尺基板2001の交換時や装置のメンテナンス時に作業性を向上させることができる。図2に示した装置を用いることにより、一般的に次のような利点がある。

【0055】(1) スパッタなどの真空装置と異なり、膜堆積が極めて簡便である。高価な真空ポンプが不要で、プラズマを使用するための電源や電極周りの設計を

考慮する必要がない。

【0056】(2) 殆どの場合、スパッタに比較してランニング・コストが安い。スパッタではターゲットの作製に人手と装置を要し、コストがかかる上にターゲットの利用効率が20%と低いためである。従って、装置のスループットを上げなければならない場合や、成膜厚が厚い場合には、ターゲット交換の作業がかなりのウェイトを占めるようになる。

【0057】(3) スパッタ以外のCVD法や真空蒸着法と比較しても装置やランニング・コストの点で優位である。

【0058】(4) 得られる膜が多くの場合多結晶の微粒子であり、真空法で作製した場合と比べて遜色のない導電特性・光学特性を示し、ゾルゲル法や有機物を用いたコーティング法、さらにはスプレー・パイロリシス法などに比べて優位である。

【0059】(5) 酸化物を形成する場合でも上記利点がある上、廃液が簡単に処理でき、環境に及ぼす影響も小さく、環境汚染を防止するためのコストも低い。

【0060】次に、本発明において金属アルミニウム層や酸化アルミニウム薄層、c軸に配向した酸化亜鉛層の形成工程に用いられるスパッタ装置について、図3に模式図を示して説明する。当該スパッタ装置は、図3に示されるように、真空チャンバーで囲まれた基板繰り出し機構と真空チャンバーで囲まれた基板巻き上げ機構との間に、アルミニウムスパッタ、酸素プラズマ処理、酸化亜鉛スパッタのそれぞれのチャンバーを配し、ゲートで結合したものである。以下に詳述する。

【0061】洗浄済みの長尺基板3003はボビンに巻かれたコイルとして基板繰り出しローラー3002にセットされる。表面保護のために巻き入れられた合紙を合紙巻き上げローラー3004で巻き出しつつ、長尺基板3003を基板巻き上げローラー3028に向かって搬送させる。即ち長尺基板3003は、繰り出し制御ローラー3005で位置出しされた後、繰り出しチャンバー3001から、ガスゲート3007、A1スパッタチャンバー3009、ガスゲート3013、酸素プラズマチャンバー3015、ガスゲート3019、ZnOスパッタチャンバー3021、ガスゲート3025を順次経て、巻き上げチャンバー3027に至り、蛇行修正ローラー3030で基板巻き上げローラー3028への幅方向の巻き上げ位置を正確に制御して、合紙繰り出しローラー3029からの合紙を巻き込んで、基板巻き上げローラー3028へ巻き上げられる。

【0062】チャンバー間に設けられたガスゲート、3007、3013、3019、3025は、その基板搬送のパスを0.1mm～10mmといった細いスリットとして形成されており、そこに数100sccmのアルゴンなどの非反応性ガスを流すことにより、あるチャンバーとそれに接続されたチャンバーとの間の、相互汚染

(クロスコンタミネーション)を防止するものである。特に、チャンバー同士に圧力の差が10倍以上ある時には、またチャンバー同士で用いられるガスが異なる時には、相互汚染防止のガスゲートは極めて効果的である。

【0063】また、ガスゲートのガスは、後続のチャンバーでの処理温度が低い場合に、長尺基板3003の搬送速度がある程度速くとも、該長尺基板3003を冷却して後続のチャンバーでの温度制御を可能ならしめる働きもある。通常、昇温させるには数kWのヒーターを基板近傍に配置すれば良いが、短時間の冷却は面倒である。水素ガスは冷却効果が大きいので、チャンバーに混入しても構わない場合には効果的に用いられる。

【0064】基板繰り出しチャンバー3001、Alスパッタチャンバー3009、酸素プラズマチャンバー3015、ZnOスパッタチャンバー3021、基板巻き上げチャンバー3027には、それぞれ独立に不図示の排気装置が接続されており、排気3006、3010、3016、3022、3031として排気が行われ、それぞれのチャンバーをそれぞれの低圧に保つ。チャンバー間に設けられたガスゲートのガスは、隣り合うチャンバーの排気を通して排出される。これらのチャンバーの動作圧力は、少なくとも $1/100$ 気圧以下であり、 $1 \times 10^{-7}$  Paが達成されることもある。

【0065】これら低圧(真空といっても良い)を実現するために、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ、ディフュージョンポンプ、クライオポンプ、ターボ分子ポンプ、サブリメーションポンプなどが、その真空度、排気速度、装置コストとの兼ね合いから選択される。さらにこれらのポンプを組み合わせることもある。それぞれのチャンバーやガスゲートは、これらの真空を保持するために、SUSやAlやガラスなどで形成され、必要に応じて溶接がなされる。またそれぞれ同士の接続は、バルブ、フィッティング、ガスケットやOリングを用いて行われる。

【0066】Alスパッタチャンバー内には、Alターゲット3012が配置されている。Alは、純Alの他、Mg、Si、Fe、Mn、Ni、Co、Cr、Zn、P、Cuなどの金属を少量含んでも良い。Alは通常、銅製のバックングプレートの上に、電気伝導と熱伝導を良好に保って配置され、このバックングプレートはその裏面を水冷して発生する熱を放熱する。またバックングプレートには、外部電源から負のDC電位が印加され、バックングプレート後方に置かれた磁石から磁力のサポートでプラズマが発生される。プラズマを良好に保つため、Arガスを数m Torr～数百m Torrの圧力になるように導入する。磁石の強さは100 Gauss～数千 Gaussとされる。

【0067】酸素プラズマチャンバー3015内には、カソード3018が配置されている。カソード3018は、金属であれば良いが、特に相互汚染を防止する観点

からは、前工程のスパッタで用いられるターゲットと同じ材質のものがより好ましい。カソード3018はAlスパッタでのAlターゲット同様、銅製のバックングプレートの上に、電気伝導と熱伝導と良好に保って配置され、このバックングプレートはその裏面を水冷して発生する熱を放熱する。また同じく、バックングプレートには、外部電源から負のDC電位が印加され、バックングプレート後方に置かれた磁石からの磁力のサポートでプラズマが発生される。プラズマを良好に保つため、Arガスを数m Torr～数百m Torrの圧力になるように導入する。酸素プラズマチャンバー3015では、Arガスに加えて、0.01%～100%割合の酸素ガスが導入される。即ち、酸素流量が極めて少なくともプラズマが安定に生成し、パワーが極めて小さい場合にはArガスをなしとすることもできる。本酸素プラズマチャンバー3015での処理パワーは、後述するように、反射特性と太陽電池を形成してそのシリーズ抵抗とから定めるのが良いが、通常1 kW以下のパワーが用いられる。一方で、パワーが大きすぎると、カソード3018の物質がスパッタされて成膜されてしまうので好ましくない。この限界は実験的に求めることができる。

【0068】ZnOスパッタチャンバー3021内には、ZnOターゲット3024が配置されている。機械的な配置並びに部品はAlのターゲット周りと同様である。ZnOは酸化物で電気抵抗がAlのターゲットより大きいので、印加するDC電位が大きくなる。従って、アーキングなどの異常放電に対する設計が厳密になるなどの制約がある。即ち、ターゲットとアースシールドの間隙はArガスが所定の圧力でプラズマ暗部を形成するように、最適な距離だけ離す必要がある。図3の装置では約4 mmとした。また、マグネトロン効果が最適とされるように、Ar圧力とDC印加電位とに合わせて磁石による磁束密度を選択する。通常マグネトロン条件になる磁力密度は百 Gauss～数百 Gaussなので、多少離れて配置される磁石の強度は数百～千数百 Gaussとされる。

【0069】DCマグネトロン方式のスパッタを選んだ場合、ターゲットの電気抵抗がある程度低くなくてはならず、このため、ターゲットの作製がホットプレス法によらねばならず、ターゲットのコスト高につながるものが各所で指摘されている。コールドプレス法による電気抵抗の高いターゲットを用いて、RFスパッタにて実現することも可能である。この場合、磁石はあった方が放電で安定して良いが必ずしも必要ではなく、ターゲットコストを著しく低減できる。但し、放電部分のターゲット設計は、DCマグネトロン方式の方が楽であり、特に図3のような長尺連続プロセスの場合には、放電漏れによる影響を皆無とすることができる。

【0070】ZnOのスパッタ成膜は、殆どArガスで行われる。場合によっては酸素が添加されることもあるが、その量は少量である。また、放電のパワーは十分に

投入する必要がある、図3の装置では1kWを超えている。

【0071】図3に示されるようなスパッタ装置及び該装置による堆積膜には次のような利点がある。

【0072】(1)装置は、気相プロセスであるためクリーンで、使用ガスがAr、酸素、水素であるため、有毒物を発生しない。また、気相プロセスであるため、後続のプロセスへの水を主とする脱ガスの影響が僅少である。また、室温から数百℃の温度に対応することが可能であり、多くの種類の膜の成膜に対応することができる。

【0073】(2)得られる膜は一般に緻密であり、密着性に優れている。また化学量論比からずれた組成の化合物もさほど面倒なく成膜することができる。また、微量或いは少量のドーピングもターゲットに含有させたりガスから供給することによって可能である。

【0074】(3)Alでは1%前後の金属(Cu、Mg、Ni)やホウ素、酸素を添加していくと、800nmでの反射率が上がることが見出されている。但し、このAlのケースはブリルアン・ゾーンのW点での吸収を結晶性を崩すことによって減らしているため、800nm以外の反射率は若干の減少を同時に伴う。

【0075】(4)ZnOなど成膜条件によって抵抗値の変動しやすい材料では、ドーピングの効果が大きい。LiなどのI族元素がターゲット中にあると、成膜したZnO膜中の酸素欠陥を補償し、キャリア密度を下げ抵抗が高くなる。逆に、AlなどIII族元素がターゲット中にあると、キャリア密度が上がり抵抗が低くなる。

【0076】当該スパッタによるZnOのモルフォロジーは、原因はよく掴めていないものの、c軸に配向した柱状の多結晶である。柱の径は、1000Åより小さいのが一般的であり、膜表面にはこの径より大きな、しかし高低差の極めて小さい凹凸が発達する。この凹凸は本発明が目指すような、太陽電池の光閉じ込めに用いる凹凸としては膜厚が小さい場合不十分である。

【0077】図1(a)に本発明の酸化亜鉛層付基板の一例の断面模式図を示す。図中、1001は支持基板(以下、単に「基板」ともいう)、1002は金属アルミニウム層、1003はc軸に配向した酸化亜鉛層、1004はc軸の傾いた酸化亜鉛層である。また、図1(b)には、本発明の酸化亜鉛層付基板の他の例の断面模式図を示す。図中、1005は酸化アルミニウム層である。

【0078】(基板)本発明において、基板1001としては、先に説明した電析装置や真空装置に好適な長尺基板が好ましく、膜成膜面に電気的な導通が取れ、電析浴2016に侵されないものであれば使用することができる。具体的には、SUS、Al、Cu、Fe、Crなどの金属が用いられる。これらの中でも、素子化プロセスを後工程で行うには、SUSが比較的安価で防食性に

優れ、長尺基板としては優れている。基板1001表面は、平滑でも良いし、粗面でも良い。さらに、これらの基板は別の導電性材料が成膜されていても良く、電析の目的に応じて選択される。

【0079】(金属アルミニウム層)本発明の金属層として好適な金属アルミニウム層1002を形成するためのアルミニウムとしては、純Al(純度5N)を始め、Si、Cu、Mg、Zn、Ni、Crなどを含有し、また合金とされたものが使用可能である。スパッタ法で形成するには、所望の膜と同一組成のAl金属を用いると良い。またスパッタ時には基板温度を100℃以下とすることにより、平滑で黒化しない金属アルミニウム層が得易く、好ましい。

【0080】純Alは800nm近傍で光の吸収を持つ。これは特にa-Si(アモルファスSi)やa-SiGe(アモルファスSiGe)或いは微結晶Siもしくは結晶Siを用いた太陽電池の有効光利用域と重なるため、反射する光の利用が減って多少具合が悪い。ここに、Si、Cu、Mg、Zn、Ni、Crなどの金属や、酸素、窒素、ホウ素などを1%前後で添加すると、800nm反射率を改善できることがある。その場合、800nm以外の反射率を下げるので、素子に合わせた添加量を選ぶ必要がある。光特性は、添加量が0.1%以下であると、純Alと同一と考えて差し支えない。

【0081】また、スパッタ・ターゲットの組成によって、成膜されるAl膜のモルフォロジーが変化する。特に、Siを添加した系では、1000Å程度の微結晶の発達を見る。これは、粒界が形成され易くなったためである。本発明では、積極的な凹凸は後続の層で形成されるから、特に影響はないが、特段にここで結晶粒を形成する必要はない。

【0082】本発明において、金属アルミニウム層1002の膜厚は、500Å以上1μm以下で、特に光学的な反射率を確保するためには1000Å以上であることが好ましく、機械的な密着性を確保するためには500Å以下であることが望ましい。さらに光の反射能を保持するために、2500Å以下とするのがより好ましい。

【0083】本発明においては、金属アルミニウム層1002の表面を酸素プラズマ中で酸化して酸化アルミニウム薄層を形成しておくことが望ましい。この酸化アルミニウム層は、スパッタ成膜された金属アルミニウム層表面を酸素プラズマ中でプラズマに曝して得られるもので、極めて薄い膜厚を持つ。この酸化アルミニウム薄層1003は、真空プロセスでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を出発材料として形成した酸化アルミニウムや、陽極化成や陽極酸化により溶液中でアルミニウム表面に形成される酸化アルミニウムはもちろん、酸素プラズマ中で、過激な条件に曝した時に形成される酸化アルミニウム膜より、さらに酸素が少ないか膜厚が薄い。その作製原理から酸化アルミニ

ウム（膜中に酸素とアルミニウムを含むという意味）以外のものが形成されているとは考えられず、しかもこの酸化アルミニウムは、光学測定による干渉から膜厚・屈折率の決定や、XMA（X線マイクロアナライザ）による組成分析がほとんど不可能というものである。

【0084】しかしながら、Alへの酸素混入が大きくなる時に観測される、電気抵抗値の増大や、後続プロセスの酸化亜鉛が蓄積された時の反射率減少が少なくなることから、間違いなく酸化アルミニウム薄層が形成されていると考えるべきで、その程度は、後続プロセスの膜堆積が完了した時点での、反射率と電気抵抗の値から決められる。

【0085】即ち、酸素混入を大きくして酸化アルミニウムの酸素量ないし膜厚を増やしていくと、電気抵抗は増していく。これは化学量論的酸素量が増えて絶縁体である $Al_2O_3$ の特性が主になっていくためと考えられる。また一方、酸化アルミニウム薄層の酸素量が少ないと、アルミニウム層と酸化亜鉛層の酸素の相互移動によって、酸化亜鉛層から酸素が離脱し、金属亜鉛を形成し、そのことにより反射率が下がってしまう。この様子の一例は後述する実施例6において図15として示す。この例では、二つの波線の間の領域が本発明に好適な酸化アルミニウムの特性範囲ということができる。

【0086】（c軸に配向した酸化亜鉛層）本発明において、酸化亜鉛層はc軸に配向する酸化亜鉛層1003とc軸の傾いた酸化亜鉛層1004からなる。典型的なそれぞれの膜の表面SEM（走査型電子顕微鏡）像を図4及び図5に示す。

【0087】c軸に配向する酸化亜鉛層1003は、スパッタで形成されるもので、XRD（X線回折装置）により殆どの回折がZnOの〈0002〉ピークであることから、その同定ができる。FIB（Focused Ion Bombardment）による観察では、わずかに末広がりに広がって成長していく柱状構造を見ることができ、その柱の径はほぼ1000Å程度である。図4に示すSEM像では、二次構造である表面凹凸が見られる。これはいくつかの柱状結晶が集まったものであり、この酸化亜鉛の膜厚が5000Å程度では、AFM（原子間力顕微鏡）では10°より小さい傾斜しか観察されない。

【0088】c軸に配向する酸化亜鉛層1003の膜厚は500Å～1μmで、後続の電析法において溶出する可能性があり、Alが直接顔を出すと異常成長の原因となるから、1500Å以上とすることが好ましい。また、電析時における割れや剥離の発生を防止する上では膜厚は薄い方が良く、好ましくは2500Å以下である。

【0089】（c軸の傾いた酸化亜鉛層）c軸の傾いた酸化亜鉛層1004は、簡単には硝酸亜鉛の濃度が0.1mol/lより濃い場合の電析で形成されるもので、

XRDによりZnOの〈0002〉ピークが粉末サンプル（JCPDSカードのデータ）に比べて小さいことから、その同定ができる。また、図5のSEM像に示すように、その多結晶構造は極めて特徴的で、本発明が目的とする光閉じ込め効果を意図する光の波長程度の結晶粒からなっている。この結晶粒は、膜厚が小さい時も同様に発達する。膜厚が1μmを超えるとAFMによる傾斜は20°をゆうに超え、40°に至ることもある。c軸の傾いた酸化亜鉛層1004の膜厚は5000Åあると良好な凹凸の効果を示すようになり、好ましくは1μm以上とする。

【0090】c軸の傾いた酸化亜鉛層は、例えば平滑な銅などの上に成膜すると、非常にしばしば、基板の曲げに伴う剥離を簡単に起こしてしまう。しかしながら、c軸に配向する酸化亜鉛上に形成されると、c軸に配向する酸化亜鉛が1000Åと薄く、また、c軸の傾いた酸化亜鉛が2μmと厚くとも、180°基板を折り曲げても剥離は目視でほとんど観察されない。さらに、c軸の傾いた酸化亜鉛はSEM像からは割れ易いように考えられるが、300kg/cm<sup>2</sup>の静水圧をかけてもその構造変化を見ることはないものである。

【0091】本発明の反射層の全反射率（直達光＋純散乱光の強度の入射光に対する割合）は、積分球を用いた反射分光器をもって測定する。較正を銀の平滑面サンプルで行う。そのため、膜面が極めて良好な散乱面となっている場合、全反射率が多少数値的に小さく出てくる可能性もあるが、拡散板を常に同じもの（分光器付属の拡散板）として定義する。拡散板を用いないで測定すると、直達成分が測定でき、全反射率から減じてやると、散乱成分即ち散乱反射率を評価することができる。

【0092】全反射率は、形成された反射層の内部で、光の吸収されている程度を示すもので、これは100%に近い方が良い。また、散乱反射率は、全反射に近いものが太陽電池の反射層としては優れている。但し、金属反射層と誘電体層との積層体となっているため、反射スペクトルは干渉による強弱を呈する。ここで定義する全反射率も、また反射の散乱反射率も、800nmを境とし、その前後での極大と極小の平均をもってする。即ち、全反射率は、干渉がある限り100%となることはない。また、この値は、見た目ほど数値となって反映されない。現実の値として、50%の全反射率は、黒ずんだ表面を呈し、太陽電池の光収集が悪く $J_{sc}$ （短絡電流密度）が極めて悪いものである。一方で、60%以上のものは良好な特性を示し、Alを用いる限り、70%を超えるものは得られない。

【0093】本発明において、反射率の指標として800nmを用いるのは、ここでAlが吸収を持ち、反射の極小を示すからである。また、同時に光閉じ込め効果が如実に反映される波長だからでもある。

【0094】本発明の反射層の最表面を形成するc軸の

傾いた酸化亜鉛層の結晶粒の平均粒径は、SEM像から読み取る(楕円が観察された場合は長径を読む)。電析法によるc軸の傾いた酸化亜鉛の粒径は、基板の凹凸が大きい程、また溶液濃度が大きい程、温度が低いほど、大きくなる。またフタル酸などの添加剤によっても大きく制御することができる。

【0095】こうして粒径を変化させた実験を行うと、0.4~1.2 $\mu$ mの粒径を持つ時に、好ましい結果が得られることが光収集効率測定(Qカーブ測定)から明らかになった。即ち、c軸の傾いた酸化亜鉛層がない場合、光収集効率測定による電流値(収集されたキャリアを電流に換算したもので、トリプル構造のセルでは、ボトム・ミドル・トップそれぞれのセルの電流の合計となる)は、20mA/cm<sup>2</sup>程度であったのに対し、0.4~1.2 $\mu$ mの粒径を持つc軸の傾いた酸化亜鉛層がある場合には、10%程度の改善を見ることが判明した。従って、本発明においても、当該粒径を0.4~1.2 $\mu$ mに形成することが好ましい。

【0096】本発明の反射層の最表面を形成するc軸の傾いた酸化亜鉛層表面の結晶粒の傾斜角は、AFMを用い、針先の動きの平均角をもって測定する。通常はAFMにそのようなモードが設定されている。

【0097】電析法によると、例えば0.005mol/lという溶液濃度を用いると、c軸に配向した粒を持つ酸化亜鉛が成長することが判明している。そこで、スパッタで形成し表面を0.2%の酢酸で軽くエッチングした酸化亜鉛上に形成すると、0.8 $\mu$ mの粒径を持つc軸に配向した酸化亜鉛多結晶膜を形成することができる。こうして比較を行うと、一般に、c軸が傾き、AFMによる傾斜角が大きいものほど、収集電流は大きいことがわかった。

【0098】AFMによる傾斜角を15°以上とすると、極めて良好な収集電流が期待されるが、スパッタ法でそれを達成することは極めて困難である。一方、電析法を用いると、基板、溶液濃度、温度を選択することにより、それが可能となる。そのため、通常は温度を75~95℃とし、溶液濃度は0.1mol/lとすると良い。本発明の反射層の電気抵抗は、膜の面積1cm<sup>2</sup>当たりの基板に垂直な方向の抵抗値で定義される。膜と水平な方向の電気抵抗値は実質考慮しなくても良い。評価として最も良い方法は、本発明の反射層上に抵抗値が既知のセルを形成して太陽電池を構成し、該太陽電池のIV測定で求めた垂直方向の抵抗から、上記セルの抵抗値を減じることにより求める。簡便には、サンドイッチ型の電極を形成して測定しても良い。

【0099】本発明の反射層の電気抵抗は、基板1001、金属アルミニウム層1002、c軸に配向する酸化亜鉛層1003、c軸の傾いた酸化亜鉛層1004、(金属アルミニウム層表面を酸化プラズマ処理した場合には、酸化アルミニウム層1005も含む)のそれぞれ

のバルクの抵抗値と、界面の抵抗値を加えたものとなっている。この抵抗値を、本発明者等が太陽電池を形成してそのIVから適用可能な値を検討したところ、膜の面積1cm<sup>2</sup>当たり20 $\Omega$ 以下であった。この値より大きくなると、IV以上が発生したり、膜の環境安定性が著しく阻害された。

【0100】

【実施例1】[実施例1]幅350mm、厚さ0.15mmの表面2D処理済みの、長尺SUS430基板を用い、図2と図3に示される装置を用いて、酸化亜鉛層付基板を形成した。

【0101】図3のスパッタ装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を800mm/sec、Alスパッタ電力を3.2kW、Alスパッタ時のArガス流量を50sccm、Alスパッタ時の基板温度を70℃、酸素プラズマ処理時の電力を0.1kW、酸素プラズマ処理の酸素ガス流量を10sccm、酸素プラズマ処理の基板温度を60℃、ZnOスパッタ電力を3.2kW、ZnOスパッタ時のArガス流量を50sccm、ZnOスパッタ時の基板温度を350℃、ガスゲートのガス流量をいずれもArで50sccmとした。Alの膜厚は1000Å、ZnOの膜厚は2000Åに設定した。

【0102】図2の電析装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を500mm/sec、電析浴濃度を0.2mol/l、電析浴温度を85℃、電析電流密度を1.2mA/cm<sup>2</sup>とした。これにより、粒径が1.0 $\mu$ mの多結晶からなるc軸の傾いた酸化亜鉛層が1.1 $\mu$ m形成された。800nmにおける全反射率は67%であり、散乱反射率は55%と、目視では干渉色がぼやけて見えるだけで、良好な散乱面であった。AFMにて傾斜角を測定すると、その平均は21°であり、Raは65nmであった。

【0103】この酸化亜鉛層付基板上に、トップにa-Si、ミドルにa-SiGe、ボトムにa-SiGeの活性層を持つpinのトリプルセルを作製した。ITOの上部電極を形成して疑似太陽光AM1.5の下で太陽電池測定を行った。1cm<sup>2</sup>当たりのシリーズ抵抗は34 $\Omega$ であり、トリプル層のみのシリーズ抵抗は28 $\Omega$ であった。よって、本実施例の反射層の膜厚方向の抵抗は6 $\Omega$ である。また、光収集電流は23.4mA/cm<sup>2</sup>であり、スパッタのみで形成した反射層の20.5mA/cm<sup>2</sup>に比べ、大きな改善が示された。

【0104】[実施例2]実施例1において、2D表面のSUS基板に代えて、平滑性の良いBA処理基板を用いた以外は実施例1と同じ手順で各層を成膜した。但し、凹凸の発達が遅かったため、ZnOスパッタ時の基板温度は350℃に変えて380℃とした。

【0105】得られた酸化亜鉛層付基板上に、実施例1と同じトリプルセルを構成し、ITOの上部電極を形成して疑似太陽光AM1.5の下で太陽電池測定を行っ



た。その結果、 $1\text{ cm}^2$ 当たりのシリーズ抵抗は $30\Omega$ であり、トリプル層のみのシリーズ抵抗は $28\Omega$ であるから、本実施例の反射層の膜厚方向の抵抗は $2\Omega$ であった。また、光収集電流は $23.1\text{ mA/cm}^2$ であり、実施例1同様、スパッタのみで形成した反射層の $20.5\text{ mA/cm}^2$ に比べ、大きな改善を示した。

【0106】[実施例3] 実施例1において電析電流密度を $1.2\text{ mA/cm}^2$ に代えて、 $5\text{ mA/cm}^2$ とした。電流を増やした分、凹凸の形成度合いが低くなったが、凹凸による散乱反射率のスパッタZnO膜の成膜基板温度に対する依存性は $300^\circ\text{C}$ において立ち上がり、 $400^\circ\text{C}$ では結晶粒の平均粒径から判断して高すぎることがわかり、最適点として $350^\circ\text{C}$ を選択した。

【0107】上記条件で反射層を形成し、実施例1と同様に太陽電池を形成して測定を行った。その結果、 $1\text{ cm}^2$ 当たりのシリーズ抵抗は $35\Omega$ であり、トリプル層のみのシリーズ抵抗 $28\Omega$ を減じると、本実施例の反射層の膜厚方向の抵抗は $7\Omega$ であった。また、光収集電流は $22.9\text{ mA/cm}^2$ であり、実施例1と同様、スパッタのみで形成した反射層の $20.5\text{ mA/cm}^2$ に比べて大きな改善が見られた。

【0108】[実施例4] 幅 $350\text{ mm}$ 、厚さ $0.15\text{ mm}$ の表面2D処理済みの、長尺SUS430基板を用い、図2と図3に示される装置を用いて、酸化亜鉛層付基板を形成した。

【0109】図3のスパッタ装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を $800\text{ mm/sec}$ 、Alスパッタ電力を $3.2\text{ kW}$ 、Alスパッタ時のArガス流量を $50\text{ sccm}$ 、Alスパッタ時の基板温度を $70^\circ\text{C}$ 、酸素プラズマ処理時の電力を $0.1\text{ kW}$ 、酸素プラズマ処理の酸素ガス流量を $10\text{ sccm}$ 、酸素プラズマ処理の基板温度を $60^\circ\text{C}$ 、ZnOスパッタ電力を $3.2\text{ kW}$ 、ZnOスパッタ時のArガス流量を $50\text{ sccm}$ 、ZnOスパッタ時の基板温度を $400^\circ\text{C}$ 、ガスゲートのガス流量をいずれもArで $50\text{ sccm}$ とした。Alの膜厚は $2000\text{ \AA}$ 、ZnOの膜厚は $2000\text{ \AA}$ に設定した。

【0110】図2の電析装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を $500\text{ mm/sec}$ 、電析浴濃度を $0.2\text{ mol/l}$ 、電析浴温度を $85^\circ\text{C}$ 、電析電流密度を $1.2\text{ mA/cm}^2$ とした。これにより、粒径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の多結晶からなるc軸の傾いた酸化亜鉛層が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 形成された。 $800\text{ nm}$ における全反射率は $67\%$ であり、散乱成分は $55\%$ と、目視では干渉色がばやけて見えるだけで、良好な散乱面であった。AFMにて傾きを測定すると、その平均は $24^\circ$ であった。

【0111】この酸化亜鉛層付基板上に、トップにa-Si、ミドルにa-SiGe、ボトムにa-SiGeの活性層を持つpinのトリプルセルを作製した。ITOの上部電極を形成して疑似太陽光AM1.5の下で太陽電池測定を行った。 $1\text{ cm}^2$ 当たりのシリーズ抵抗は $3$

$4\Omega$ であり、トリプル層のみのシリーズ抵抗は $28\Omega$ であった。よって、本実施例の反射層の膜厚方向の抵抗は $6\Omega$ である。また、光収集電流は $23\text{ mA/cm}^2$ であり、スパッタのみで形成した反射層の $20.5\text{ mA/cm}^2$ に比べ、大きな改善が示された。

【0112】[実施例5] 実施例4において、2D表面のSUS基板に代えて、表面が鏡面に近いBA（ブライト・アニール）の基板を用いた。当該基板に、実施例4と同様にして図3のスパッタ装置を用いて、金属アルミニウム層、酸化アルミニウム薄層、c軸に配向した酸化亜鉛層をそれぞれ形成した。スパッタ装置による膜面はほとんど鏡面であり、目視では顔が映るような面であった。この上に、電析電流密度を $2\text{ mA/cm}^2$ として膜厚と $1.8\text{ }\mu\text{m}$ とする以外は実施例4と同様にして図2の電析装置を用いてc軸の傾いた酸化亜鉛層を形成した。

【0113】得られた反射層の $800\text{ nm}$ における全反射率は $64\%$ 、散乱反射率は $47\%$ 、傾斜角の平均は $19^\circ$ であり、良好な散乱面となっていた。この反射層上に、実施例4と同じトリプルセルを構成し、評価を行った。反射層の垂直方向の $1\text{ cm}^2$ 当たりの抵抗は $1.3\Omega$ 、光収集電流は $22.7\text{ mA/cm}^2$ であり、BA基板においても良好な結果が得られた。

【0114】[実施例6] 酸素プラズマ処理のパワーを、 $0.1\text{ kW}$ 刻みで $0$ から $0.5\text{ kW}$ まで変えて酸化アルミニウム層を形成した以外は、実施例4と同様にして反射層を形成し、反射層の全反射率、及び実施例4と同様のトリプルセルを形成した時のシリーズ抵抗を調べた。その結果を図15に示す。図15より、酸素プラズマ処理によって形成すべき酸化アルミニウム薄層は、 $0.1\text{ kW}$ 弱～ $0.2\text{ kW}$ のパワーで良好に形成されることがわかった。

【0115】一方で、金属アルミニウム層の膜厚、c軸に配向した結晶粒を有する酸化亜鉛層の膜厚は、それらを変化させても太陽電池特性に大きな変化は生じなかった。また、c軸に傾いた結晶粒を有する酸化亜鉛層の膜厚を増大させると、膜厚に伴って太陽電池の光収集電流が、少しずつ増大した。

【0116】幅 $355\text{ mm}$ 、厚さ $0.125\text{ mm}$ の2D表面からなる、長尺SUS430基板を用い、図2と図3に示される装置を用いて、酸化亜鉛層付基板を形成した。

【0117】図3のスパッタ装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を $800\text{ mm/sec}$ 、Alスパッタ電力を $3.2\text{ kW}$ 、Alスパッタ時のArガス流量を $50\text{ sccm}$ 、Alスパッタ時の基板温度を $70^\circ\text{C}$ 、ZnOスパッタ電力を $2.6\text{ kW}$ 、ZnOスパッタ時の基板温度を $250^\circ\text{C}$ 、ガスゲート流量をいずれもArで $50\text{ sccm}$ とした。Alの膜厚は $1000\text{ \AA}$ 、ZnOの膜厚は $1200\text{ \AA}$ に設定した。本実施例においては、酸素プ

ラズマ・チャンバーは単に通過のためだけに供した。

【0118】図2の電析装置による成膜条件は、長尺基板の搬送速度を1000mm/sec、電析浴濃度を0.08mol/l、電析浴温度を85℃、電析電流密度を1.8mA/cm<sup>2</sup>とした。これにより、粒径が0.9mmの多結晶からなるc軸の傾いた酸化亜鉛層が0.5mm形成された。800nmにおける全反射率は60%であり、散乱反射率は20%であり、目視では干渉色が見られ、さらに幾分のぼやけを呈していた。AFMにて傾斜角を測定すると、その傾斜面の平均は15°であり、Raは20nmであった。

【0119】この反射層を太陽電池の下部層に適用した。即ち、この酸化亜鉛層付基板の上に、a-Siの活性層を持つpin構造のシングルセルを作製した。ITOの上部電極を形成して擬似太陽光AM1.5の下で太陽電池測定を行った。1cm<sup>2</sup>あたりのシリーズ抵抗は8.2Ωであり、シングルpin構造層のみのシリーズ抵抗は7.9Ωであった。即ち、本実施例の反射層の膜厚方向の抵抗は0.3Ωである。また、光収集電流は、15.3mA/cm<sup>2</sup>であり、スパッタのみで形成した反射層の15.0mA/cm<sup>2</sup>に比べ、大きな改善を示した。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の酸化亜鉛層付基板は、光起電力素子の反射層としての反射性能に優れ、光閉じ込め効果に優れており、結果として効率の高い光起電力素子を安定して且つ安価に形成することができる。

【0121】また、酸化アルミニウム薄層を設けることにより、反射率の向上を図ることができる。

【0122】c軸の傾いた酸化亜鉛層表面の結晶粒の傾斜角の平均を15°以上とすることにより、長波長域の光閉じ込め効果を得て、光起電力素子に用いた場合、J<sub>sc</sub>を増大することができる。

【0123】c軸の傾いた酸化亜鉛層表面粗さRaを80nm以下とすることにより、長波長域の光閉じ込め効果が最適化され、光起電力素子に用いた場合、J<sub>sc</sub>を増大することができる。

【0124】800nmにおける全反射率を60%以上とすることにより、800nm前後の光を効率良く反射することができ、光起電力素子に用いた場合、J<sub>sc</sub>の増大に寄与することができる。

【0125】800nmにおける散乱反射率を20%以上とすることにより、800nm前後の光を効率良く閉じ込めることができ、光起電力素子に用いた場合、J<sub>sc</sub>を増大することができる。

【0126】金属アルミニウムの膜厚を1000Å～2500Åとすることにより、光学的な反射率を確保することができるとともに、その上に形成するZnO層の最適化が容易となる。

【0127】c軸に配向した酸化亜鉛層の膜厚を1500Å～2500Åとすることにより、その上に設けるc軸の傾いた酸化亜鉛層の最適化が容易となるとともに、電析時に溶解して酸化アルミニウム層や金属アルミニウム層が電析浴に触れるのを防止し、且つ、電析時における割れや剥がれの発生を防止し、効率の増大された光起電力素子の信頼性、環境安定性を図ることができる。

【0128】基板として2D表面を有するSUSの長尺ロールを用いることにより、基板からの溶出や不純物による妨害がほとんどなく、安定な膜形成を行うことができる。

【0129】基板に対して垂直方向の電気抵抗を1cm<sup>2</sup>当たり20Ω以下とすることにより、光起電力素子に用いた場合、その特性を容易に最適化することができる。

【0130】本発明の酸化亜鉛層の形成方法によると、反射層に好適な酸化亜鉛層を安定且つ安価に形成することができ、結果として効率の良い光起電力素子を安定して安価に提供することができる。

【0131】電析法による酸化亜鉛層の膜厚を5000Å以上とすることにより、得られる散乱効果及び光閉じ込め効果を十分なものとすることができる。

【0132】電析法による酸化亜鉛層を0.15mol/l以上の硝酸亜鉛溶液からの電析により堆積させることにより、散乱効果に優れた凹凸をその表面に効果的に形成することができる。

【0133】基板として長尺ロール状に巻かれたSUS板を用いることにより、スパッタ法による層も電析層による層も良好に且つ安定に連続的に形成することができ、製品の耐久性及びスループットが高くなる。

【0134】スパッタリング法で酸化亜鉛層を形成する際の基板温度を制御することにより、光閉じ込めを最良とするポイントを容易に定めることができ、J<sub>sc</sub>を最適化した太陽電池を形成するために最適な反射層を提供することができる。

【0135】酸素プラズマを用いて酸化を行うことにより、酸化アルミニウム薄層を、金属アルミニウム層やスパッタによる酸化亜鉛層と同一の装置内で形成できるため、コスト上昇を最小限に抑えることができ、また、酸化アルミニウム薄層を形成することにより、得られる反射層の反射率を向上することができる。

【0136】c軸の傾いた酸化亜鉛層を構成する結晶粒の平均粒径が0.4～1.2μmとすることにより、多くの光起電力素子の反射層として光閉じ込め効果が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛層付基板の断面模式図である。

【図2】本発明の形成方法に用いることのできる電析装置の構成を示す模式図である。

【図3】本発明の形成方法に用いることのできるスパッタ装置の構成を示す模式図である。

【図4】スパッタ法によるc軸に配向した酸化亜鉛層表面のSEM像である。

【図5】電析法によるc軸の傾いた酸化亜鉛層表面のSEM像である。

【図6】スパッタ工程における基板温度を400℃としてZnO膜を成膜した反射層の表面の電析ZnO膜のSEM像である。

【図7】スパッタ工程における基板温度を350℃としてZnO膜を成膜した反射層の表面の電析ZnO膜のSEM像である。

【図8】スパッタ工程における基板温度を300℃としてZnO膜を成膜した反射層の表面の電析ZnO膜のSEM像である。

【図9】スパッタ工程における基板温度を250℃としてZnO膜を成膜した反射層の表面の電析ZnO膜のSEM像である。

【図10】スパッタ工程において基板を加熱しないでZnO膜を成膜した反射層の表面の電析ZnO膜のSEM像である。

【図11】電析ZnO膜表面の結晶粒の平均粒径の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す図である。

【図12】反射層の反射率の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す図である。

【図13】電析ZnO膜表面の結晶粒の傾斜角の平均の、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す図である。

【図14】電析ZnO膜の表面粗さRaの、スパッタZnO膜成膜時の基板温度に対する依存性を示す図である。

【図15】本発明の光起電力素子のシリーズ抵抗及び反射率の酸素プラズマパワー依存性を示す図である。

#### 【符号の説明】

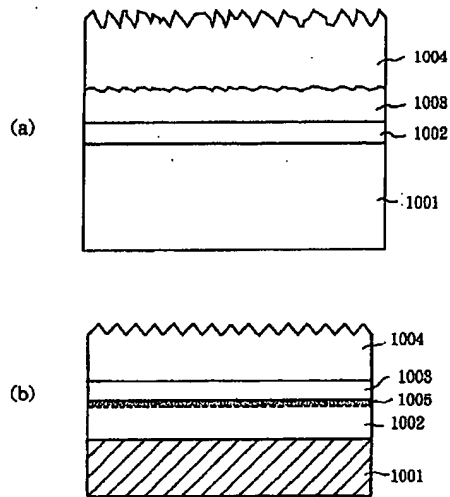
1001 基板  
1002 金属アルミニウム層  
1003 c軸に配向した結晶粒を有する酸化亜鉛層  
1004 c軸の傾いた結晶粒を有する酸化亜鉛層  
1005 酸化アルミニウム層  
2001 長尺基板  
2002 基板繰り出しローラー  
2003 合紙巻き上げローラー  
2005 張力検出ローラー  
2006 給電ローラー  
2007, 2058 ストップパー  
2008 電源  
2009 電析槽  
2010, 2011, 2012, 2026 蒸気排出ダクト

2015 給電バー  
2016 電析浴  
2017 アノード  
2018 エアー吹き出し管  
2019 攪拌エアー導入管  
2020 電析浴液供給管  
2021, 2022, 2028, 2038~2043 バルブ  
2023 浴液循環ポンプ  
2024 ヒーター  
2025 電析循環槽  
2027 循環ポンプ  
2029 電析予備槽  
2030 水洗槽  
2013, 2014, 2031, 2057, 2066 支持ローラー  
2032 第一水洗槽  
2033 第二水洗槽  
2034 第三水洗槽  
2035~2037 水供給管  
2044~2046 水循環ポンプ  
2047 第一水洗循環槽  
2048 第二水洗循環槽  
2049 第三水洗循環槽  
2050 水洗循環槽  
2051 温風乾燥炉  
2052 温風導入管  
2053 温風回収管  
2054 フィルタ  
2055 熱風発生炉  
2056 外気導入管  
2059 蛇行修正ローラー  
2060 合紙繰り出しローラー  
2062 基板巻き上げローラー  
2065 エアーナイフ  
3001 繰り出しチャンバー  
3002 繰り出しローラー  
3003 長尺基板  
3004 合紙巻き上げローラー  
3005 繰り出し制御ローラー  
3006, 3010, 3016, 3022, 3031 排気  
3007, 3013, 3019, 3025 ガスゲート  
3008, 3014, 3020, 3026 ゲートガス供給口  
3009 Alスパッタチャンバー  
3011, 3017, 3023 ヒーター  
3012 Alターゲット  
3015 酸素プラズマチャンバー  
3018 カソード

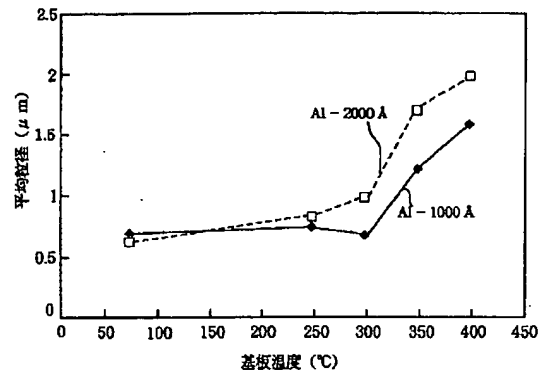
3021 ZnOスパッタチャンバー  
3024 ZnOターゲット  
3027 基板巻き上げチャンバー

3028 基板巻き上げローラー  
3029 合紙繰り出しローラー  
3030 蛇行修正ローラー

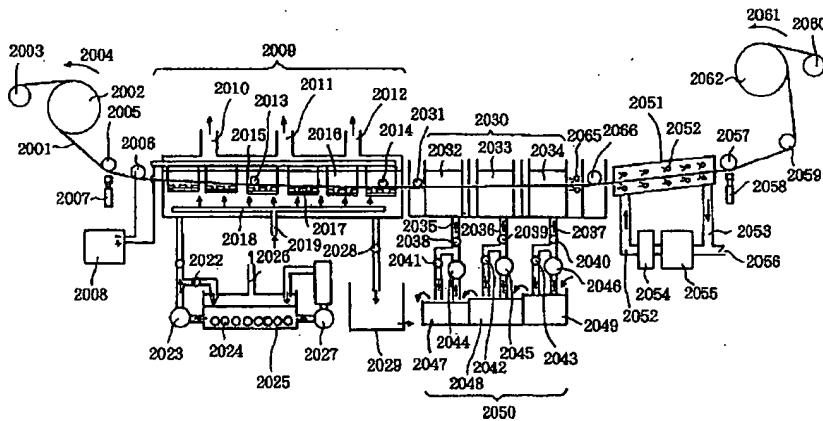
【図1】



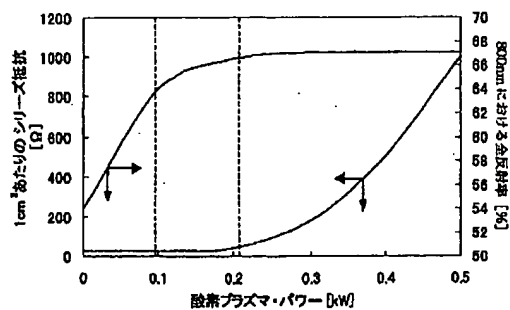
【図11】



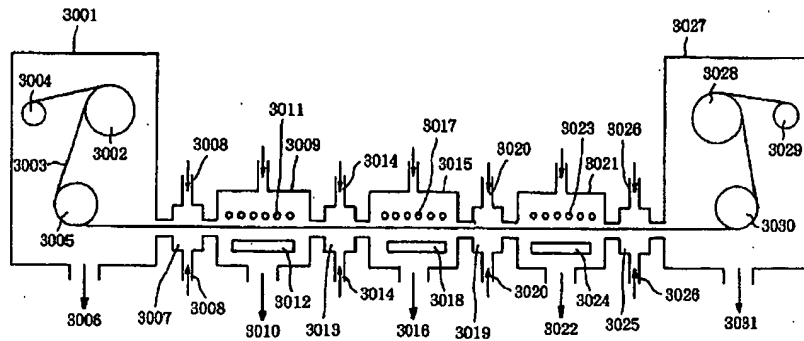
【図2】



【図15】

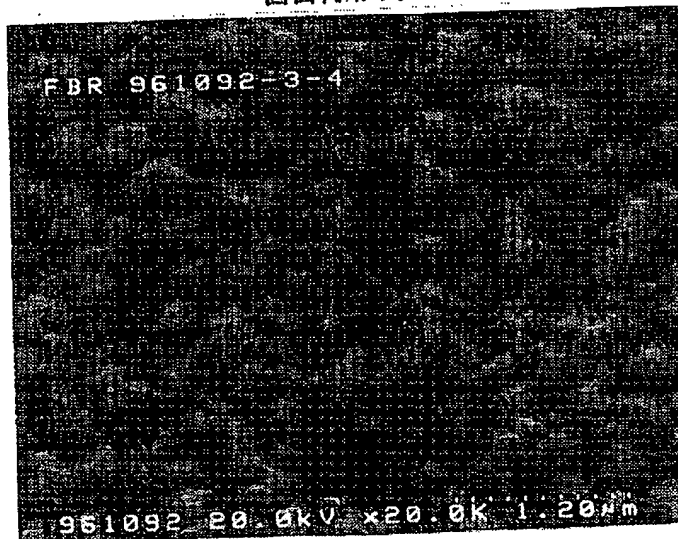


【図3】

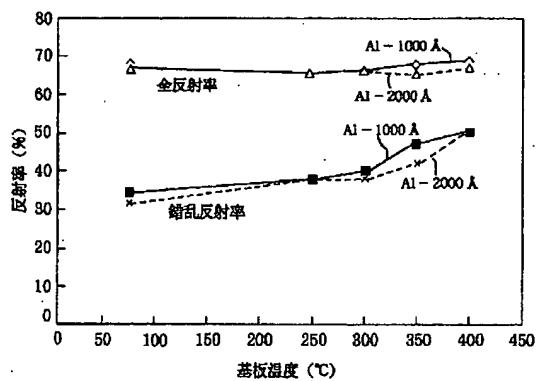


【図4】

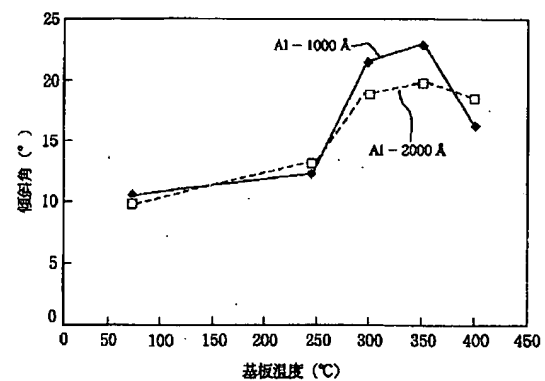
図面代用写真



【図12】

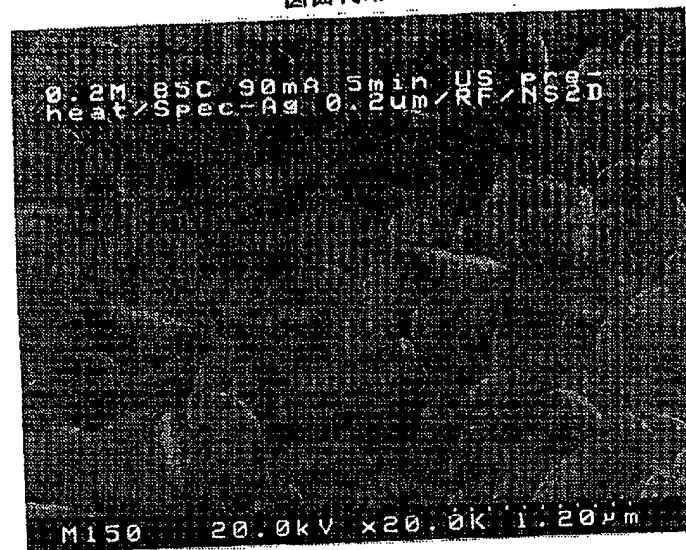


【図13】

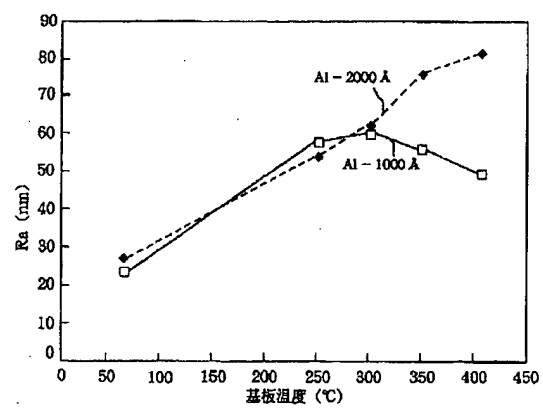


【図5】

図面代用写真



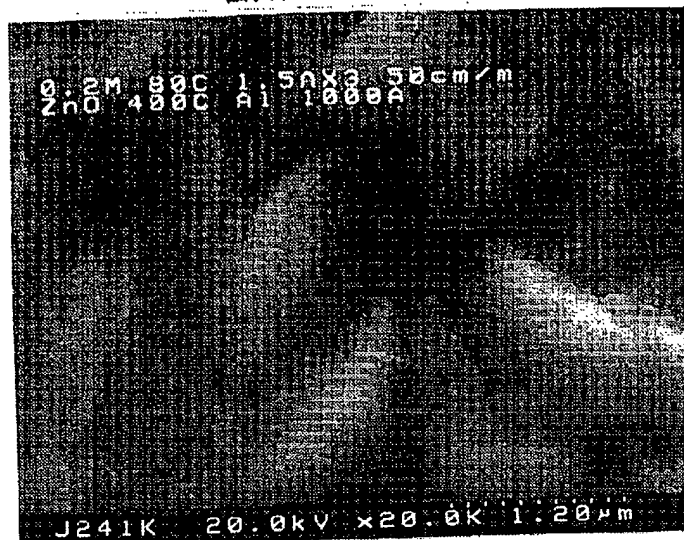
【図14】



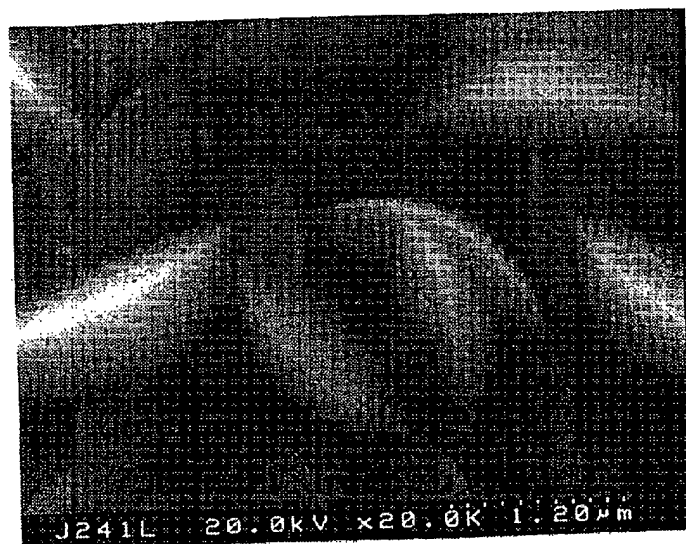
【図6】

図面代用写真

(a)



(b)



【図7】

図面代用写真





【図8】

図面代用写真

(a)



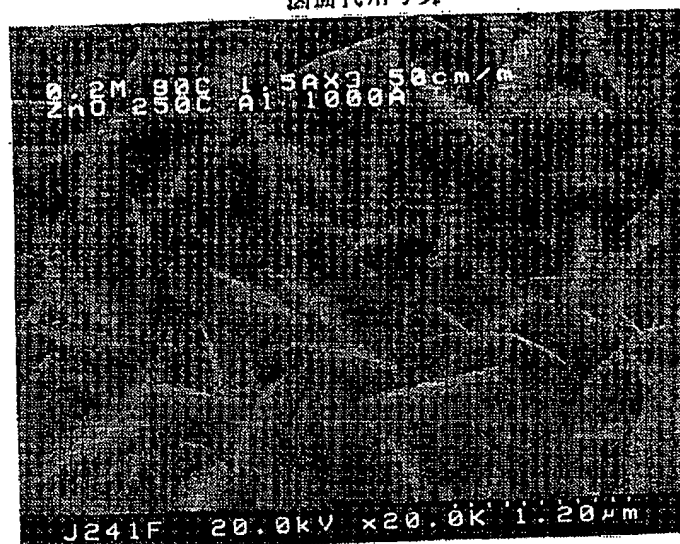
(b)



【図9】

画面代用写真

(a)



(b)



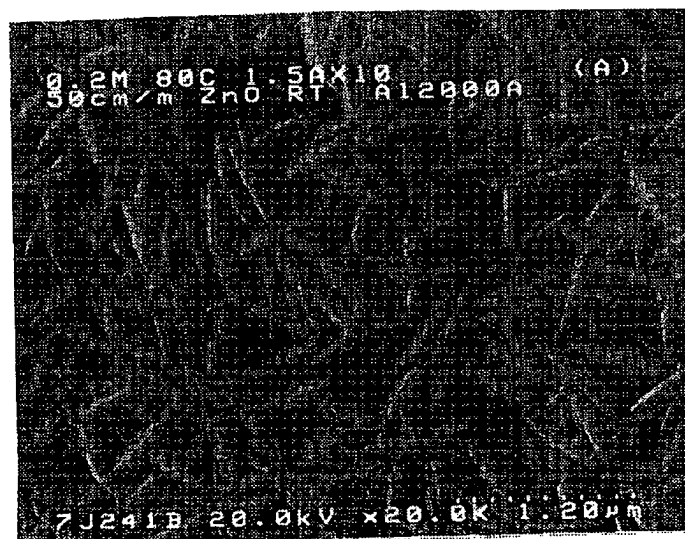
【図10】

図面代用写真

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 園田 雄一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 遠山 上  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(25) 第2000-22189(P2000-2NA)

(72)発明者 宮本 祐介  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**